



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 33 45 785.9  
22 Anmeldetag: 17. 12. 83  
43 Offenlegungstag: 27. 6. 85

DE 3345785 A1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Ostoja-Starzewski, K.H. Aleksander,  
Dipl.-Chem.-Biol., Dr., 6000 Frankfurt, DE; Witte,  
Josef, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE; Bartl, Herbert,  
Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Polyethylen

Hochmolekulares Polyethylen wird mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin dann erhalten, wenn man als Lösungsmittel einen oder mehrere aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 150° C verwendet.

DE 3345785 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 05. 85 508 026/310

4/70

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen durch Polymerisation von Ethylen mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel einen oder mehrere aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 150°C verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus a) Bis-(cyclooctadien)-Nickel(0) und b) einem Addukt oder Gemisch aus Triphenylphosphin und p-Benzochinon besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkonzentration  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Mol pro Liter und die Katalysatormenge, bezogen auf Ethylen 0,005 bis 10 Gew.-% beträgt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen    Jo/Ke-c

Verfahren zur Herstellung von Polyethylen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen mit Hilfe eines Nickelkatalysators in speziellen Lösungsmitteln.

5      Aus der deutschen Offenlegungsschrift 29 23 206 ist bekannt, Ethylen zu wachsartigen Polymeren mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phospin in einem Lösungsmittelgemisch aus einem aromatischen  
10      Kohlenwasserstoff und einem hydroxylgruppenhaltigen Solvens zu polymerisieren.

15      Das Lösungsmittel hat nach diesem Stand der Technik einen großen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen; verwendet man nur eine der Lösungsmittelkomponenten allein, so ist der Katalysator nicht bis sehr gering aktiv.

Hochmolekulares Polyethylen (Grenzviskosität in Tetralin bei 140°C > 0,8 dl/g) kann so nicht erhalten werden.

Le A 22 763

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mit Hilfe des vorstehend beschriebenen, einfach zugänglichen Katalysators hochmolekulares Polyethylen zu erzeugen.

5 Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese Aufgabe durch andere Lösungsmittel als die vorbekannte Lösungsmittelkombination gelöst werden kann.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularen Polyethylens durch Polymerisation von Ethylen mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Lösungsmittel einen  
15 Siedepunkt zwischen 60 und 150°C verwendet.

Geeignete nullwertige Nickelverbindungen, chinoide Verbindungen und tertiäre Phosphine sind der genannten Offenlegungsschrift zu entnehmen, deren Offenbarung hiermit zum Bestandteil dieser Beschreibung erklärt  
20 wird.

Die Polymerisation wird vorzugsweise bei 60 bis 160°C und 5 bis 200 bar Ethylendruck durchgeführt.

Die Siedepunktangaben der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind nicht kritisch und stellen lediglich Praktikabilitätsgrenzen dar. Die Lösungsmittel können geringe  
25

- 2 -

. 4 .

Anteile anderer Lösungsmittel enthalten, die beispielsweise durch die Katalysatorherstellung in die Reaktionsmischung gelangen. Es sind dies jedoch keine hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel, so daß das Verfahren vorzugsweise in Abwesenheit hydroxylgruppenhaltiger Lösungsmittel durchgeführt wird.

Eine bevorzugte nullwertige Nickelverbindung ist Bis-(cyclooctadien)-Nickel(0). Als Komponente B wird bevorzugt ein Addukt oder Gemisch aus Triphenylphosphin und p-Benzochinon eingesetzt.

Die Polymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Menge der verwendeten Nickel-Verbindung ist nicht kritisch. Typische Katalysatorkonzentrationen liegen zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Mol pro Liter. Die Menge an Katalysator, bezogen auf Ethylen, liegt im Bereich von 0,005 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gewichtsprozent.

Für die Polymerisation von Ethylen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich folgende Verfahrensweisen:

- a) Vorlegen des festen, gelösten oder suspendierten Katalysators (oder seiner Komponenten), Zugabe des Ethylens, dann Aufheizen.
- b) Vorlegen des Ethylens, Injektion der Katalysator-Lösung bzw. -Suspension (oder seiner Komponenten).

Le A 22 763

BEST AVAILABLE COPY

3345785

- 4 -

. 5 .

- c) Kontinuierliches Dosieren der Katalysator-Lösung  
oder -Suspension (oder seiner Komponenten) bei  
vorgegebenen gewünschten Polymerisationsbedingungen  
(Druck, Temperatur) zum Ethylen.

Beispiel

Der erfindungsgemäße Katalysator aus 2 mmol Bis-cyclooctadien-nickel-(0) und aus 2 mmol des Triphenylphosphin-p-Benzochinon-Adduktes in 50 ml Toluol wird in den vorbereiteten Autoklaven injiziert, der 1 l Lösungsmittel enthält. Nach 1 bis 3 Stunden Polymerisationszeit bei einem Ethylendruck von 100 bar, läßt man abkühlen, entspannt den Autoklaven, und isoliert das feste Polyethylen durch Filtration. Das Filtrat wird gaschromatographisch untersucht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer läßt sich die Menge der Oligomeren auswiegen. Die niedrigsiedenden Anteile sind daher in den angegebenen Ausbeuten (Summe aus Polymeren und Oligomeren) bzw. den berechneten Aktivitäten (mol umgesetztes Ethen pro mol Nickel) nicht berücksichtigt.

Der nachfolgenden Tabelle sind die Reaktionsbedingungen und -ergebnisse zu entnehmen. Dabei bedeuten:

- A) Art des Lösungsmittels
- B) Temperatur  $[^{\circ}\text{C}]$
- 20 C) Polyethylenausbeute (Prozentanteil an Oligomeren)
- D) Katalysatoraktivität (mol Ethen pro Mol Ni)
- E) Polyethylenschmelzpunkt  $[^{\circ}\text{C}]$
- F) Grenzviskosität  $\eta$  in Tetralin bei  $140^{\circ}\text{C}$   $[\text{dl/g}]$
- G) Dichte  $\rho$   $[\text{g/cm}^3]$

3345785

- 6 -

. 7 .

Tabelle

Beispiel	A	B	C	D	E	F	G
1	Cyclo- hexan	92-84	305 (O)	5446	135	3,40	0,970
2	n-Hexan	100-101	123 (O)	2196	133	3,14	0,976